

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-117100

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

51)Int.Cl. B01J 20/22  
B01J 20/30  
C07D213/16  
C07D213/22  
C07D213/81  
C07D241/12  
F17C 11/00  
F17C 13/00  
// C07F 1/08

(21)Application number : 11-121178

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1999

(72)Inventor : SEKI KENJI  
KITAGAWA SUSUMU  
KONDO MITSURU

(30)Priority

Priority number : 10229131 Priority date : 13.08.1998 Priority country : JP

(54) GAS STORABLE ORGANIC METALLIC COMPLEX AND ITS PRODUCTION AND GAS STORAGE DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase gas adsorptivity per volume by using an org. metallic complex having a three-dimensional structure constituted from a bivalent metal ion, an org. ligand having an atom capable of coordinating to the metal ion and capable of bidentate coordination and a halogenated bivalent metal anion for gas storage.

SOLUTION: The org. metallic complex having the three-dimensional structure and capable of storing gas is constituted from the bivalent metal ion, the org. ligand having the atom capable of coordinating to the metal ion and capable of bidentate coordination and the halogenated bivalent metal anion. Here, the org. ligand capable of bidentate coordination is at least one kind selected from a group consisting of pyrazine, 4,4'-bipyridyl, trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, 4,4'-bipyridylethane, 4,4'-bispyridylphenylene and N-(4-pyridyl)isonicotinamide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-117100

(P2000-117100A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 20/22		B 0 1 J 20/22	A
20/30		20/30	
C 0 7 D 213/16		C 0 7 D 213/16	
213/22		213/22	
213/81		213/81	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-121178	(71) 出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日	平成11年4月28日 (1999.4.28)	(72) 発明者	関 建司 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-229131	(72) 発明者	北川 進 京都府京都市左京区吉田本町
(32) 優先日	平成10年8月13日 (1998.8.13)	(72) 発明者	近藤 満 京都府京都市左京区吉田本町
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外8名)

(54) 【発明の名称】 ガス貯蔵性有機金属錯体、その製造方法およびガス貯蔵装置

(57) 【要約】

【課題】 安価であるとともに体積当たりのガス吸着能が高く、繰り返し特性の良好なガスの貯蔵技術を提供する。

【解決手段】 二価の金属イオン、前記金属イオンに配位可能な原子を有する二座配位可能な有機配位子、およびハロゲン化二価金属アニオンより構成される三次元構造を有するガス貯蔵可能な有機金属錯体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】二価の金属イオン、前記金属イオンに配位可能な原子を有する二座配位可能な有機配位子、およびハロゲン化二価金属アニオンより構成される三次元構造を有するガス貯蔵可能な有機金属錯体。

【請求項2】 前記二座配位可能な有機配位子が、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス\*

Cu (配位子)<sub>2</sub> (ハロゲン化二価金属アニオン) (1)

〔式中、配位子は、ピラジン、4, 4'-ビピリジン、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、4, 4'-アゾピリジン、4, 4'-ビピリジルエタン、4, 4'-ビスピリジルフェニレンまたはN-(4-ピリジル)イソニコチンアミドである。ハロゲン化二価金属アニオンは、SiX<sub>6</sub><sup>2-</sup>、GeX<sub>6</sub><sup>2-</sup>、ZrX<sub>6</sub><sup>2-</sup>、TiX<sub>6</sub><sup>2-</sup>、SnX<sub>6</sub><sup>2-</sup>、NbOX<sub>6</sub><sup>2-</sup>、PtX<sub>6</sub><sup>2-</sup>またはMoO<sub>2</sub>X<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Xは、F、Cl、Br又はIである)である。〕で表される請求項1に記載の有機金属錯体。

【請求項4】二価の金属イオンが、銅、カドミウム、コバルト、およびニッケルからなる群から選ばれる請求項1記載の有機金属錯体。

【請求項5】二価の金属イオンの塩とハロゲン化二価金属アニオンの塩の水溶液及び前記金属イオンに配位可能な原子を有する二座配位可能な有機配位子の溶液を所定比率で混合し、反応させることを特徴とする三次元構造を有する有機金属錯体の製造方法。

【請求項6】二価の金属イオンの塩とハロゲン化二価金属アニオンの塩の溶液の反応により得られるM<sup>2+</sup> [ハロゲン化二価金属アニオン]<sup>2-</sup> [M<sup>2+</sup>は二価の金属イオン]と前記二価金属イオンに配位可能な原子を有する二座配位可能な有機配位子の溶液を所定比率で混合し、反応させることを特徴とする三次元構造を有する有機金属錯体の製造方法。

【請求項7】請求項1～4のいずれかに記載の有機金属錯体からなるガス吸蔵材。

【請求項8】ガスの出入口を備えた耐圧容器の内部に形成された空間に、前記ガス貯蔵可能な有機金属錯体を収納してなるガス貯蔵装置。

【請求項9】請求項7に記載のガス吸蔵材に加圧条件下でメタンを主成分とするガスを吸着して貯蔵するガス貯蔵方法。

【請求項10】請求項8に記載のガス貯蔵装置(1)を備え、ガス貯蔵装置(1)から供給されるメタンを主成分とするガスから駆動力を得る内燃機関(3)を備えたガス自動車。

【請求項11】請求項7に記載のガス吸蔵材を含むことを特徴とする吸着式ガス貯蔵タンク。

【請求項12】LNGタンクと吸着式充填タンクを安全弁を介して連設し、LNGタンクの圧力が所定値以上に高くなった場合に、一定量の蒸発ガス(BOG)が吸着

\* (4-ピリジル)エチレン、4, 4'-アゾピリジン、4, 4'-ビピリジルエタン、4, 4'-ビスピリジルフェニレン、N-(4-ピリジル)イソニコチンアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の有機金属錯体。

【請求項3】 一般式(1)

式充填タンクに充填されるようにしてなるLNG貯蔵装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス貯蔵性有機金属錯体、その製造方法、ガス吸蔵材、ガス貯蔵装置およびガス貯蔵方法に関する。さらに、本発明は、ガス自動車に関し、詳しくは、メタンを主成分とするガスから駆動力を得るガス自動車に関する。さらに、本発明は、吸着式ガス貯蔵タンク及びLNG貯蔵装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、メタンを主成分とするガスの貯蔵にあたっては、吸蔵材として主に活性炭を使用することが提案されている。しかしながら、活性炭を使用する場合は、体積当たりのガスの吸着量が少ない。体積当たりのガスの吸着量を上げるために、活性炭を成型して吸蔵材とした場合においても、その吸着量の向上には限界があった。比表面積が大きく、比較的体積当たりのガス吸着能が高いもの(高比表面積活性炭)もあるが、これらは、その価格が高い。ガスの吸着、脱離状況について考察すると、活性炭の場合は、細孔径が様々であるため、ガスの吸着、脱離を繰り返すと、吸着、脱離性能が一定せず、繰り返し特性が悪いという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価であるとともに体積当たりのガス吸着能が高く、繰り返し特性の良好なガスの貯蔵技術を提供するとともに、ガスの貯蔵を簡便に行えるガス貯蔵装置を得ることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような課題を解決するために鋭意研究を遂行し、特定の金属錯体がガス吸蔵材、特にメタンを主成分とするガスの吸蔵材として好適であることを見出し、本発明を完成した。

【0005】本発明は、下記の項1～項12に関する。

項1. 二価の金属イオン、前記金属イオンに配位可能な原子を有する二座配位可能な有機配位子、およびハロゲン化二価金属アニオンより構成される三次元構造を有するガス貯蔵可能な有機金属錯体。

項2. 前記二座配位可能な有機配位子が、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス(4-

ピリジル) エチレン、4, 4' -アゾピリジン、4, 4' -ビピリジルエタン、4, 4' -ビスピリジルフェニレン、N-(4-ピリジル) イソニコチンアミドから\*

Cu (配位子)<sub>2</sub> (ハロゲン化二価金属アニオン) (1)

〔式中、配位子は、ピラジン、4, 4' -ビピリジン、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル) エチレン、4, 4' -アゾピリジン、4, 4' -ビピリジルエタン、4, 4' -ビスピリジルフェニレンまたはN-(4-ピリジル) イソニコチンアミドである。ハロゲン化二価金属アニオンは、 $SiX_6^{2-}$ 、 $GeX_6^{2-}$ 、 $ZrX_6^{2-}$ 、 $TiX_6^{2-}$ 、 $SnX_6^{2-}$ 、 $NbOX_6^{2-}$ 、 $PtX_6^{2-}$  または  $MoO_2X_4^{2-}$  (Xは、F、Cl、Br又はIである) である。〕で表される項1に記載の有機金属錯体。

項4. 二価の金属イオンが、銅、カドミウム、コバルト、およびニッケルからなる群から選ばれる項1記載の有機金属錯体。

項5. 二価の金属イオンの塩とハロゲン化二価金属アニオンの塩の水溶液及び前記金属イオンに配位可能な原子を有する二座配位可能な有機配位子の溶液を所定比率で混合し、反応させることを特徴とする3次元構造を有する有機金属錯体の製造方法。

項6. 二価の金属イオンの塩とハロゲン化二価金属アニオンの塩の溶液の反応により得られる $M^{2+}$  [ハロゲン化二価金属アニオン]<sup>2-</sup> [ $M^{2+}$  は2価の金属イオン] と前記二価金属イオンに配位可能な原子を有する二座配位可能な有機配位子の溶液を所定比率で混合し、反応させることを特徴とする3次元構造を有する有機金属錯体の製造方法。

項7. 項1~4のいずれかに記載の有機金属錯体からなるガス吸蔵材。

項8. ガスの出入口を備えた耐圧容器の内部に形成された空間に、前記ガス貯蔵可能な有機金属錯体を収納してなるガス貯蔵装置。

項9. 項7に記載のガス吸蔵材に加圧条件下でメタンを主成分とするガスを吸着して貯蔵するガス貯蔵方法。

項10. 項8に記載のガス貯蔵装置(1)を備え、ガス貯蔵装置(1)から供給されるメタンを主成分とするガスから駆動力を得る内燃機関(3)を備えたガス自動車。

項11. 項7に記載のガス吸蔵材を含むことを特徴とする吸着式ガス貯蔵タンク。

項12. LNGタンクと吸着式充填タンクを安全弁を介して連設し、LNGタンクの圧力が所定値以上に高くなった場合に、一定量の蒸発ガス(BOG)が吸着式充填タンクに充填されるようにしてなるLNG貯蔵装置。

【0006】

【発明の実施の形態】<金属錯体の製造>ハロゲン化二価金属アニオンの塩と二価の金属イオンの塩の反応により得られるハロゲン化二価金属アニオン/二価金属イオ

\*なる群から選ばれる少なくとも1種である項1に記載の有機金属錯体。

項3. 一般式(1)

ン塩の溶液と、二座配位可能な有機配位子の溶液を混合することにより、有機金属錯体を製造することができる。得られた混合液を例えば数時間~数日静置し、沈殿してきた固体を吸引濾過し、100℃で5時間真空乾燥することにより有機金属錯体の結晶を製造することができる。

【0007】二価の金属イオンとしては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属イオン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム等のVIII族の金属イオン、銅、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、マンガン等の金属イオンが挙げられ、これら二価金属イオンの硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサハロゲン化リン酸塩、ハロゲン化塩、炭酸塩、ギ酸塩、酢酸塩を使用することができる。

20 【0008】ハロゲン化二価金属アニオンとしては、8面体構造を有するアニオンが使用でき、 $SiX_6^{2-}$ 、 $GeX_6^{2-}$ 、 $ZrX_6^{2-}$ 、 $TiX_6^{2-}$ 、 $SnX_6^{2-}$ 、 $NbOX_6^{2-}$ 、 $PtX_6^{2-}$  および  $MoO_2X_4^{2-}$  (Xは、F、Cl、Br又はIである) を好ましく例示できる。Xは、好ましくはFである。ハロゲン化二価金属アニオンの塩としては、これらアニオンのアンモニウム塩、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムなどのアルカリ金属塩、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン等の1級アミン塩、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン等の2級アミン塩、トリエチルアミン等の3級アミン塩が例示される。

【0009】これらの二価金属イオンの塩とハロゲン化二価金属アニオンの塩を反応させることにより、ヘキサハロゲン化シリケート金属塩を得ることができる。この金属塩を溶液のまま又は単離後、二座配位可能な有機配位子と反応させることにより、目的のガス吸蔵材である有機金属錯体を得ることができる。

40 【0010】前記二座配位可能な有機配位子は、ピラジン、4, 4' -ビピリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル) エチレン、4, 4' -アゾピリジン、4, 4' -ビピリジルエタン、4, 4' -ビスビピリジルフェニレン、N-(4-ピリジル) イソニコチンアミド等が使用できる。

【0011】濃度としては、ヘキサハロゲン化シリケートの2等量であり、0.01~0.5mol/Lである。

【0012】前記合成の反応温度は-20~100℃程度であり、常温で反応する。

【0013】本反応の溶媒としては、水、アセトン、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリ

ル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、ヘキサン等の有機溶媒を単独又は混合して使用できる。

#### ガス吸蔵材

有機金属錯体はガス（例えば、メタンを主成分とするガス）を吸着することができるので、ガス吸蔵材として使用することができる。有機金属錯体の結晶における細孔径は、構造上一定しているため、特定のガス（例えば、メタン）以外のガス成分を吸着したまま脱着しにくくなり、繰り返し性能が劣化するといった問題も発生しにくい。

【0014】有機金属錯体の結晶を成型（特に、圧縮成型）することにより、比較的高密度の高いガス吸蔵材とすることができる。ガス吸蔵材の高密度を高くすることにより、体積当たりのガスの吸着量を大きく増大することができ、ガス貯蔵性能の点からも好ましい。有機金属錯体の結晶を成型することにより、その成型密度を高くするとともに、その吸着能を高くすることができ、単位体積当たりのガス吸蔵能を、例えば、活性炭より格段に高いものとすることができる。

#### ガス貯蔵方法

本発明のガス吸蔵材を、加圧条件下で、貯蔵の対象となるガス（例えば、メタンを主成分とするガス）を接触させることにより、吸着し、貯蔵することができる。この貯蔵は、常温以上（例えば、5℃以上）でも可能である。ガスを吸着したガス吸蔵材のガス圧（貯蔵容器内の圧力）を減圧することにより又は吸蔵材を加熱することにより、吸着したガスを脱着（放出）させることができる。

【0015】メタン以外の貯蔵可能な成分としては、一酸化炭素、水素、エタン、プロパン、等が挙げられる。なお、メタンのみを吸蔵することも可能である。

#### ガス貯蔵装置

本発明のガス貯蔵装置においては、圧力容器内に本発明のガス吸蔵材を備えるので、吸蔵材が収納されている圧力容器内に、その出入口からメタンを主成分とするガスを圧入することにより、ガス吸蔵材に吸着させた状態で貯蔵することができる。本発明のガス貯蔵装置においては、例えば、出口側に備えられる弁を開放し、圧力容器内の内圧を低下させることにより、ガスをガス吸蔵材から脱着させ、貯蔵装置から放出させることができる。

#### ガス自動車

図1に、本発明のガス貯蔵装置を備えたガス自動車2の概略構成を示す。ガス自動車2は、燃料タンク1として本発明のガス貯蔵装置を備えるとともに、燃料タンク1から、タンク内に貯蔵される天然ガスを得て、燃焼用酸素含有ガス（例えば空気）と混合して、その燃焼により走行駆動力を得る内燃機関としてのエンジン3を備えている。

【0016】燃料タンク1は、いわゆる圧力容器4を備

えて構成されるとともに、貯蔵対象のガスが出入り可能な出入口として一對の出口5aと入口5bとを備え、容器4内のガスを加圧状態に維持可能な気密保持機構を構成する一對の弁6を、出口5a及び入口5bそれぞれに備えている。燃料である天然ガスは、ガスステーション7において、加圧状態で、燃料タンク1に充填される。燃料タンク1には、本発明のガス吸蔵材8が内装されており、ガス吸蔵材8が天然ガス（メタンを主成分とするガスの一例）を常温、加圧状態で吸着する。

【0017】燃料タンク1は、通常、常温状態であり、特に冷却されたりすることはなく、気温が上昇する例えば夏場においては、比較的温度が高くなる。本発明のガス吸蔵材（カルボン酸金属錯体の結晶）は、このような条件下において、即ち、比較的高温（25～60℃程度）の温度域においても、その吸着能が高く、有効な使用が図れる。

【0018】出口側の弁6を開放することにより、吸着状態にあるガスをガス吸蔵材8から脱着させることができる。脱着したガスをエンジン3側に送って燃焼させることにより、走行駆動力を得ることができる。

#### 吸着式ガス貯蔵タンク

従来のガス貯蔵タンク内に、本発明のガス吸蔵材を入れることにより、タンクの単位体積当たりのガス貯蔵量を増大することができる。

#### LNG貯蔵装置

従来のLNGタンクに、本発明の吸着材を備えた吸着式充填タンクを接続し、これらのタンクの間安全弁を設けることにより、LNGタンクの圧力が所定圧力（例えば1～9kg/cm<sup>2</sup>）以上になった場合に、安全弁を介して蒸発ガス（BOG）が吸着式充填タンクに流れ込み、LNGタンクの内圧を設定値以内に保つことができる。

#### 【0019】

【発明の効果】本発明の有機金属錯体はガス吸蔵材として有用である。本発明の錯体は製造が容易で安価であるため、経済的なメリットが大きい。

【0020】本発明のガス吸蔵材は、メタンを主成分とするガスの貯蔵において、体積当たりの吸着量が多く、繰り返し特性が良い。本発明のガス吸蔵材によれば、常温条件下の加圧状態でガス（特に、メタンを主成分とするガス）を貯蔵することができる。本発明のガスの貯蔵方法によれば、メタンを主成分とするガスを、効率よく吸蔵することができる。

【0021】本発明のガス貯蔵装置は、容積当たりのガス貯蔵能が高い。本発明のガス貯蔵装置によれば、本発明の吸蔵材の常温、加圧下におけるメタン吸着能を利用して、比較的小さい容積中に有効にガスを貯蔵することができる。

【0022】本発明のガス自動車は、容積当たりのガス貯蔵能が高いガス貯蔵装置を備えているので、構造上使用しやすい。

【0023】本発明のガス貯蔵タンクは、単位体積当たりのガス貯蔵量が大きい。

【0024】本発明のLNG貯蔵装置は、LNGタンクの温度が上昇した場合にも、LNGが吸着式充填タンクに貯蔵され、LNGタンクの圧力を許容範囲内に収めることができる。

【0025】

【実施例】(1)有機金属錯体の合成

#### 実施例1

過塩素酸銅6水和物( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、378mg、1.02mmol)とアンモニウムヘキサフルオロシリケート( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、200mg、1.12mmol)を水20mlに溶かした。これに4,4'-ビピリジル(349mg、2.24mmol)の水溶液(20ml)をゆっくりと加えた。4日間静置後、得られた青色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が0.53g得られた。得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ、 $1193\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔径は約7.8Åであった。

【0026】得られた錯体を元素分析することにより、組成式は $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2\text{SiF}_6\}$ で表されることが判明した。

【0027】この結晶についてX線測定を行い解析した結果、Cuイオン配位子である4,4'-ビピリジルが架橋することにより生成した二次元格子構造を $\text{SiF}_6$ イオンにより軸配位子として架橋することにより、三次元構造を形成している。この分子内空間にガスを貯蔵することが可能である。この構造を模式的に示したのが図2である。

#### 実施例2

過塩素酸銅6水和物( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、378mg、1.02mmol)とアンモニウムヘキサフルオロシリケート( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、200mg、1.12mmol)を水20mlに溶かした。これに4,4'-ビスピリジルフェニレン(4,4'-bpyph、2.24mmol)の水溶液(20ml)をゆっくりと加えた。4日間静置後、得られた青色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が0.62g得られた。得られた錯体を元素分析することにより、組成式は $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpyph})_2\text{SiF}_6\}$ で表されることが判明した。

(2)有機金属錯体の吸着性能

マイクロ天秤を用いた重量法により、上記実施例1で合成した $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2\text{SiF}_6\}$ なる錯体のメタン吸着能力を測定した。実験条件は、

使用ガス：メタン(純度99.99%)

温度：25℃

時間：平行に達するまで(数秒)

にて行った。結果を図3に示す。図3に示されるように、本発明の錯体はメタン吸着能を有することが明らかになった。

#### 実施例3

テトラフルオロホウ酸銅6水和物( $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、386mg、1.12mmol)とアンモニウムヘキサフルオロゲルマネート( $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$ 、248mg、1.12mmol)を水10mlに溶かした。これに4,4'-ビピリジン(350mg、2.24mmol)のジメトキシエタン(120ml)溶液にゆっくりと加えた。得られた紫色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が0.33g得られた。得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ、 $1050\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔径は約7.8Åであった。

g、1.12mmol)とアンモニウムヘキサフルオロゲルマネート( $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$ 、248mg、1.12mmol)を水10mlに溶かした。これに4,4'-ビピリジン(350mg、2.24mmol)のジメトキシエタン(120ml)溶液にゆっくりと加えた。得られた紫色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が0.33g得られた。得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ、 $1050\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔径は約7.8Åであった。

【0028】この錯体を元素分析することにより、組成式が $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2\text{GeF}_6\}$ で表されるものであることが判明した。

【0029】この結晶についてX線測定を行い構造を解析した結果、Cuイオンを配位子である4,4'-ビピリジンが架橋することにより生成した二次元格子構造を $\text{GeF}_6$ イオンにより軸配位子として架橋することにより、三次元構造を形成している。この分子内空間にガスを貯蔵することが可能となる。

#### 実施例4

テトラフルオロホウ酸銅6水和物( $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、772mg、2.24mmol)とアンモニウムヘキサフルオロチタネート( $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、443mg、2.24mmol)を水10mlに溶かした。これを4,4'-ビピリジン(700mg、4.48mmol)のジメトキシエタン(240ml)溶液にゆっくりと加えた。得られた紫色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が0.67g得られた。得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ、 $1205\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔径は約7.8Åであった。

【0030】この錯体を元素分析することにより、組成式が $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2\text{TiF}_6\}$ で表されるものであることが判明した。

【0031】この結晶についてX線測定を行い構造を解析した結果、Cuイオンを配位子である4,4'-ビピリジンが架橋することにより生成した二次元格子構造を $\text{TiF}_6$ イオンにより軸配位子として架橋することにより、三次元構造を形成している。この分子内空間にガスを貯蔵することが可能となる。

#### 実施例5

テトラフルオロホウ酸銅6水和物( $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、772mg、2.24mmol)とアンモニウムヘキサフルオロジルコネート( $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 、540mg、2.24mmol)を水10mlに溶かした。これを4,4'-ビピリジン(700mg、4.48mmol)のジメトキシエタン(240ml)溶液にゆっくりと加えた。得られた紫色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が0.71g得られた。得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ、 $1050\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔径は約7.8Åであった。

【0032】この錯体を元素分析することにより、組成式が $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2\text{ZrF}_6\}$ で表されるものであることが判明した。

が判明した。

【0033】この結晶についてX線測定を行い構造を解析した結果、Cuイオンを配位子である4, 4'-ビピリジンが架橋することにより生成した二次元格子構造をZrFeイオンにより軸配位子として架橋することにより、三次元構造を形成している。この分子内空間にガスを貯蔵することが可能となる。

#### ガス貯蔵能力の測定

実施例3～5で得られた錯体について、メタン吸着能力を測定した。実験条件は、

使用ガス：メタン（純度99.99%）

温度：25℃

\* 時間：平行に達するまで（数秒）

にて行った。結果を図4に示す。

【0034】この結果より、本発明の有機金属錯体はメタンの吸着に対し性能を有していることが判る。

#### 【図面の簡単な説明】

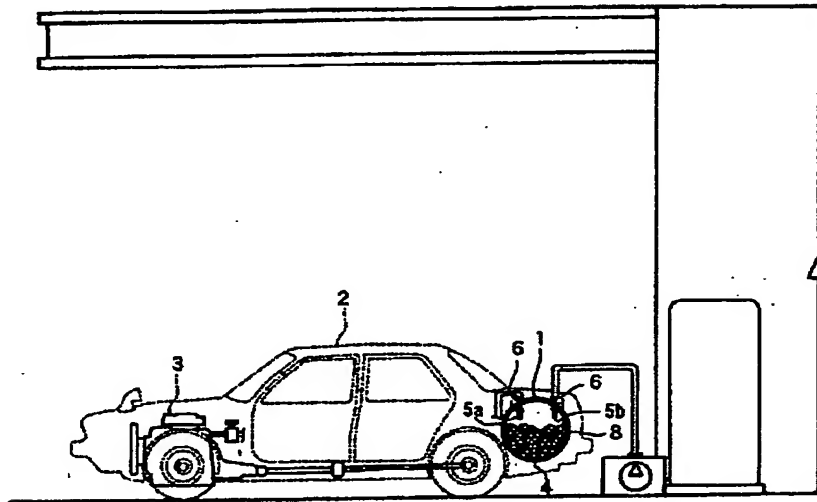
【図1】ガス自動車の該略図を示す。

【図2】本発明の錯体の三次元構造を模式的に示す概略図である。

【図3】実施例1の錯体のガス吸着能（吸着等温線）を示すグラフである。

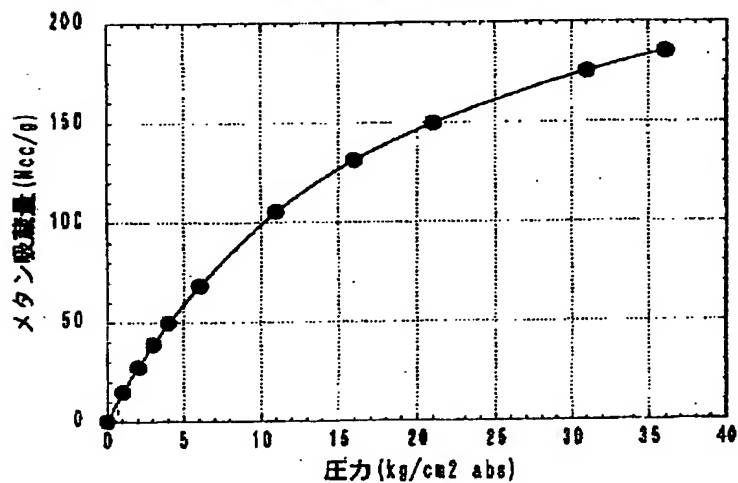
\* 【図4】実施例3～5の錯体のガス吸着能（吸着等温線）を示すグラフである。

【図1】

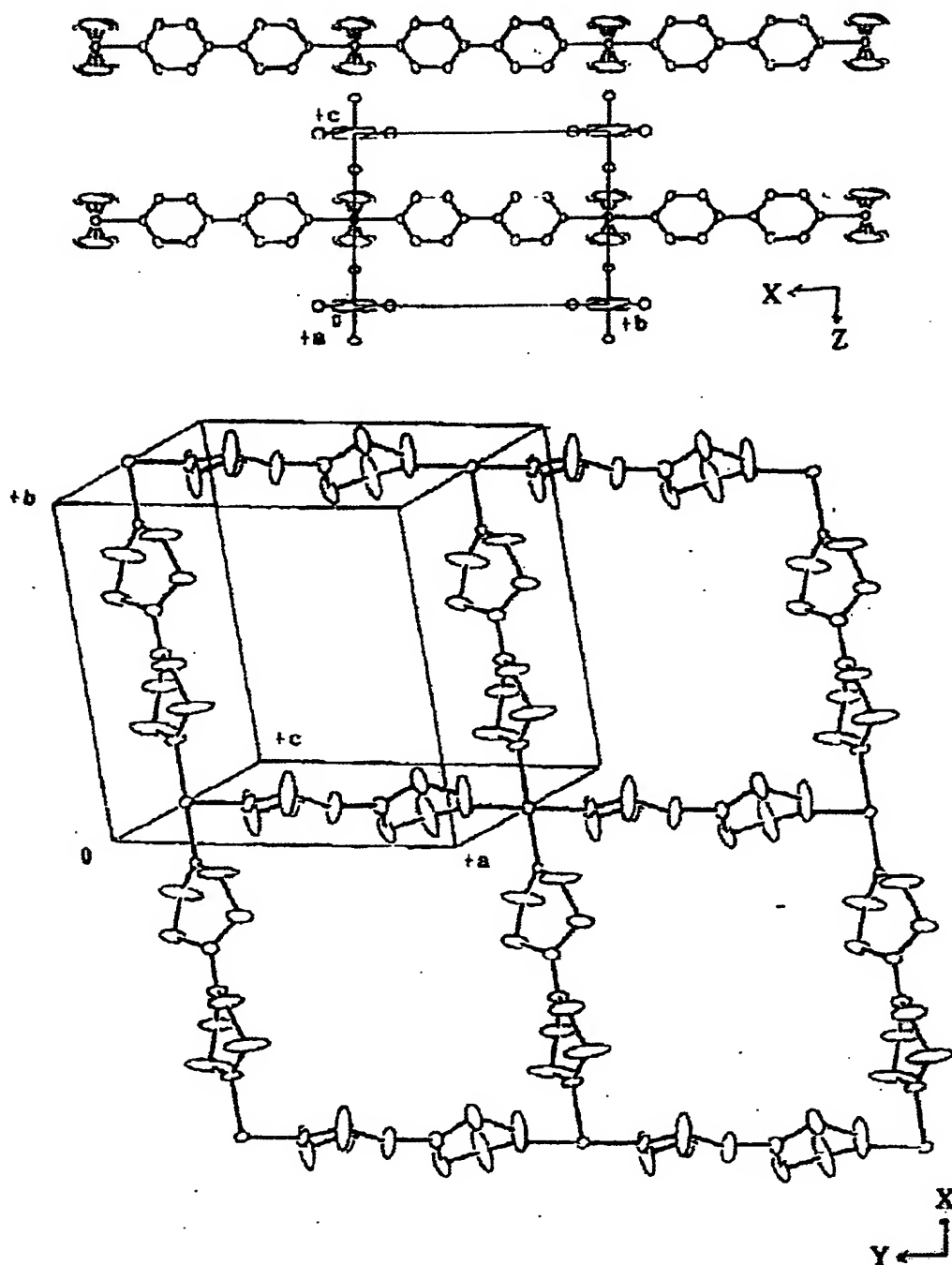


【図3】

吸着等温線 (25℃)



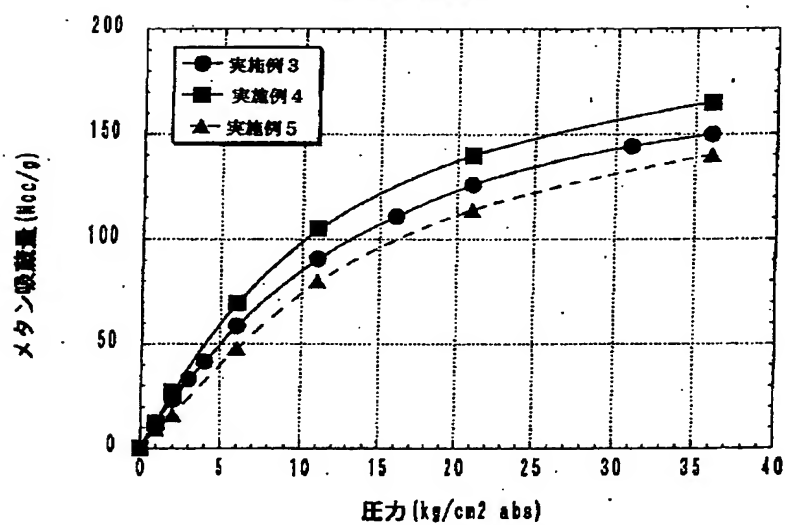
【図2】





【図4】

吸着等温線 (25℃)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 7 D 241/12

F 1 7 C 11/00

13/00

// C 0 7 F 1/08

識別記号

3 0 2

F I

C 0 7 D 241/12

F 1 7 C 11/00

13/00

C 0 7 F 1/08

テマコード (参考)

A

3 0 2 A

C